

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung DE 103 22 107.7 über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 103 22 107.7

Anmeldetag: 09. Mai 2003

Anmelder/Inhaber: AMI Agrolinz Melamine International GmbH, Linz/AT
(vormals: Agrolinz Melamin GmbH)

Bezeichnung: Aminotriazin-Kondensationsprodukt, Verwendung eines Aminotriazin-Kondensationsproduktes und Verfahren zur Herstellung des Aminotriazin-Kondensationsproduktes

Priorität: 26. März 2003 DE 103 14 478.1

IPC: C 08 G 12/30, C 08 G 12/32, C 08 G 12/40

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der Teile der am 09. Mai 2003 eingereichten Unterlagen dieser Patentanmeldung unabhängig von gegebenenfalls durch das Kopierverfahren bedingten Farbabweichungen.

München, den 26. März 2008
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident

Im Auftrag

Beschreibung

Aminotriazin-Kondensationsprodukt, Verwendung eines
Aminotriazin-Kondensationsproduktes und Verfahren zur
5 Herstellung des Aminotriazin-Kondensationsproduktes

Die Erfindung betrifft ein Aminotriazin-Kondensationsprodukt
gemäß Anspruch 1, deren Verwendung gemäß Anspruch 15 und ein
Verfahren zu deren Herstellung gemäß Anspruch 16.

10

Als Vertreter der Aminotriazine besitzt das Melamin die
größte technische Bedeutung. Melamin (I) ist ein sehr
reaktionsträges Molekül und reagiert daher nur mit sehr
reaktiven und daraus resultierend auch gefährlichen
15 Substanzen (Halogene, Säurechloride, konzentrierte
Salpetersäure, Cyanate, Thiocyanate, Alkylsulfate; BASF,
Technisches Merkblatt „Melamin“, 1969, 1-18). Die
Kondensation von Melamin mit Aldehyden ist ebenfalls bekannt,
wobei die Umsetzung von Melamin mit Formaldehyd die einzig
20 wirtschaftlich bedeutende ist. Hieraus entstehen Melamin-
Formaldehyd-Harze (Ullmann's Encyclopedia of Industrial
Chemistry, (1987), Vol A2, 130-131). Nachteilig dabei ist,
dass insbesondere Formaldehyd als gesundheitsgefährdend
einzustufen ist (giftig, potentiell krebserregend) und, dass
25 Formaldehyd eine sehr reaktive Verbindung darstellt, so dass
dessen Reaktionen nur schwer steuerbar sind. Weiters ist die
Derivatisierbarkeit der primären Umsetzungsprodukte von
Formaldehyd mit Melamin (Methylolmelamine) zum Großteil auf
die Veretherung beschränkt.

30

Es sind auch Reaktionen von Glyoxylsäure und Glyoxal mit
Melamin bekannt.

35

Die DE 42 17 181 A1 beispielsweise beschreibt die Verwendung
der Kondensationsprodukte von Melamin und Glyoxylsäure und
deren Salze als Additiv für hydraulische Bindemittel und
Baustoffe.

Aus der DE 41 40 899 A1 ist ein Verfahren zur Herstellung wasserlöslicher Kondensationsprodukte aus einem Gemisch von Melamin, Glyoxylsäure und Glyoxal bekannt. Die erhaltenen
5 Kondensationsprodukte finden als Gerbmittel Verwendung.

Bei der Umsetzung von Melamin mit Glyoxylsäure besteht der Nachteil, dass als Reaktionsprodukt ein sehr unreaktives Melamin-Glyoxylsäuresalz entsteht, welches einer
10 nachfolgenden Derivatisierung nur mehr unter sehr großem Aufwand zugänglich ist.

Glyoxal wiederum polymerisiert sehr leicht zu Polyglyoxal und ist bei Raumtemperatur eine stark reizende Substanz. Die
15 Derivatisierbarkeit der primären Umsetzungsprodukte mit Melamin ist, wie bei der Verwendung von Formaldehyd, auf die Veretherung beschränkt.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein
20 neuartiges, formaldehydfreies bzw. sehr formaldehydarmes Aminotriazin-Kondensationsprodukt bereitzustellen, das durch eine Vielzahl von chemischen Transformationen einfach derivatisiert werden kann und somit eine große Zahl an Anwendungsmöglichkeiten bietet.

Diese Aufgabe wird durch ein Aminotriazin-Kondensationsprodukt gelöst, das durch eine Kondensation eines Aminotriazines mit mindestens einem
25 Oxocarbonsäurederivat herstellbar ist.

30 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demnach ein Aminotriazin-Kondensationsprodukt, insbesondere ein Melamin-Kondensationsprodukt, das dadurch gekennzeichnet ist, dass es durch die Reaktion eines Aminotriazines, insbesondere des
35 Melamins, mit mindestens einem Oxocarbonsäurederivat herstellbar ist.

Geeignete Aminotriazine sind beispielsweise Melamin, Ammelin, Ammelid oder auch substituierte Melamine, wie beispielsweise alkylierte oder hydroxyalkylierte Melamine. Besonders bevorzugt wird Melamin verwendet.

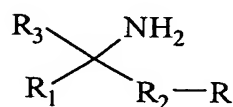
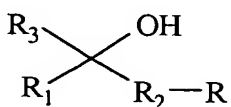
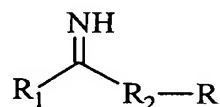
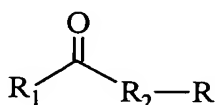
5

Unter einem Oxocarbonsäurederivat ist eine Verbindung zu verstehen, die sowohl mindestens eine Oxogruppe (-CO-) oder ein Derivat einer Oxogruppe wie beispielsweise ein Hemiketal, Hemiacetal, Imin, Hemiaminal, Hemiamidal sowie deren

10 Aminoderivate als auch mindestens ein Derivat einer Carboxylgruppe wie beispielsweise ein Ester, Amid, Amidin, Iminoester, Nitril, Anhydrid, sowie die Iminoderivate des Anhydrids im Molekül aufweist.

15 Beispiele für Oxocarbonsäurederivate (II) sind im folgenden dargestellt:

(II)



20 wobei R = Ester -CO-OR₂, Amid -CO-NH₂, substituiertes Amid -CO-NR₁R₂, Anhydrid -CO-O-CO-R₁, Nitril -CN, Iminoester -CNH-OR₂, Amidin -CNH-NH₂, substituiertes Amidin -CNH-NR₁R₂, Iminoderivate des Anhydrids -CNH-O-CO-R₁, -CNH-O-CNH-R₁ und -CNH-NH-CNH-R₁,

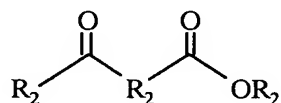
30 R₁ = Alkyl- und/oder Arylreste und/oder substituierte Alkyl- und/oder Arylreste mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen oder Wasserstoff H,

35 R₂ = Alkyl- und/oder Arylreste und/oder substituierte Alkyl- und/oder Arylreste mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen,

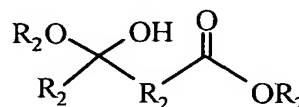
$R_3 = -OR_1, -NH_2, -NR_1R_2, -R_1N-CO-R_1$ (Amidrest), $-R_1N-CN H-R_1$ (Amidinrest), $-R_1N-CN$ (Cyanamidrest), $-R_1N-CN H-NH-CN$ (Dicyandiamidrest) und $-R_1N-CN H-NR_1R_1$ (Guanidinrest).

Mit Vorteil ist das Oxocarbonsäurederivat ein Oxocarbonsäureester (III) und/oder ein Carbonsäureesterhemiketal (IV),

(III)



(IV)

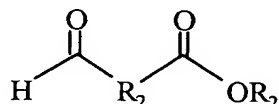


wobei die Reste R_2 gleich oder verschieden sein können.

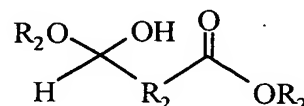
Für die R_2 in Nachbarstellung zur Carbonylgruppe sind solche bevorzugt, die kein α -H besitzen, d.h. das zur Carbonylgruppe benachbarte C-Atom hat bevorzugterweise kein Wasserstoffatom gebunden.

Bevorzugt ist das Oxocarbonsäurederivat ein Aldehydcarbonsäurederivat, mit Vorteil ein Aldehydcarbonsäureester (V) und/oder ein Carbonsäureesterhemiacetal (VI),

(V)



(VI)

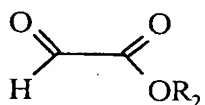


wobei die Reste R_2 gleich oder verschieden sein können.

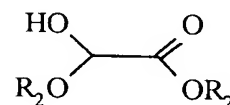
Für die R_2 in Nachbarstellung zur Carbonylgruppe sind solche bevorzugt, die kein α -H besitzen, d.h. das zur Carbonylgruppe benachbarte C-Atom hat bevorzugterweise kein Wasserstoffatom gebunden.

Weiterhin mit Vorteil ist das Aldehydcarbonsäurederivat ein Glyoxylsäureester (VII) und/oder ein Glyoxylsäureesterhemiacetal (VIII),

(VII)

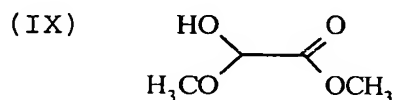


(VIII)



wobei die Reste R_2 gleich oder verschieden sein können.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist das
5 Aldehydcarbonsäurederivat Glyoxylsäuremethylester-methyl-
hemiacetal (GMHA; 2-Hydroxy-2-methoxy-essigsäuremethylester)
(IX).



10

GMHA ist eine bei Raumtemperatur flüssige Verbindung, die
unter Normaldruck bei Temperaturen von etwa 122 bis 124 °C
unter Methanolabspaltung polymerisiert.

15 Verglichen mit Formaldehyd weist GMHA eine weitaus
verminderte Reaktivität auf.

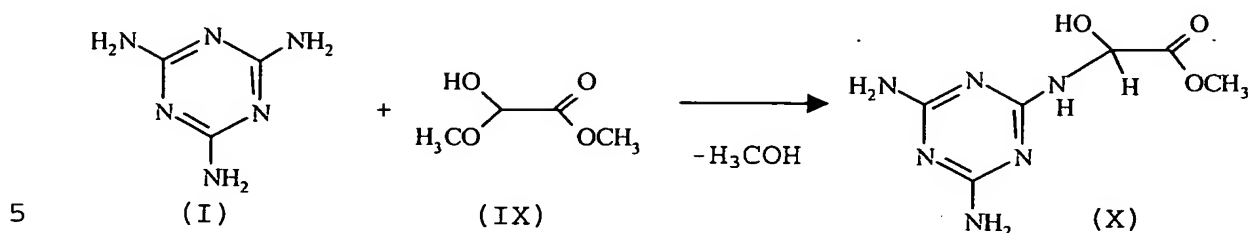
Unerwarteterweise reagiert GMHA mit Melamin, und zwar mit
oder ohne Lösungsmittel und ohne Zusatz eines Katalysators zu
20 einer sirupartigen Lösung.

Während man bei Reaktionen von Melamin mit Formaldehyd
aufgrund der hohen Reaktivität des Formaldehyds ein Gemisch
aus verschiedensten Produkten mit unterschiedlichem
25 Substitutionsgrad erhält, ergibt sich bei der Reaktion von
Melamin mit GMHA eine bessere Steuerbarkeit der Reaktion.

Bei der Reaktion von Melamin mit GMHA wird im primären
Reaktionsschritt unter Abspaltung von Methanol 2-Hydroxy-2-
30 Melaminyl-Essigsäuremethylester (Methyloxycarbonyl-hydroxy-
methin-melamin) (X) ausgebildet.

Eine Mehrfachsubstitution am Melamin ist möglich, da jede
NH₂-Gruppe theoretisch zwei GMHA-Einheiten binden kann.

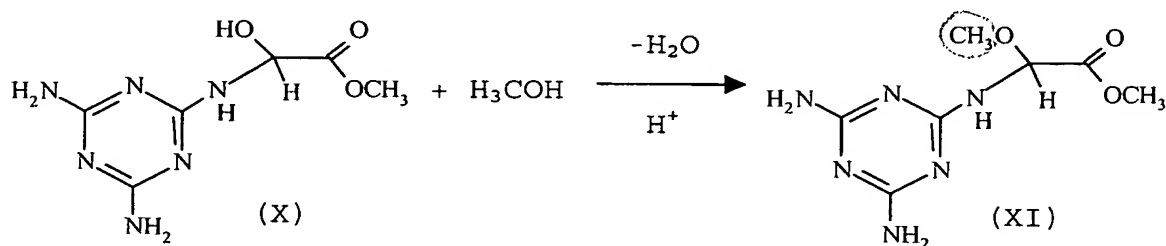
35



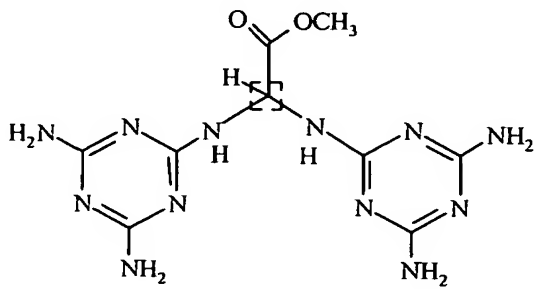
Bei der Umsetzung von Melamin mit GMHA ist es überraschenderweise möglich, Methanol als Lösungsmittel zu verwenden. Dies ist überraschend, da Methanol eigentlich die Rückreaktion fördern sollte. Methanol ist auch deshalb vorteilhaft, weil die entstehenden Reaktionsprodukte in Methanol löslich sind.

Bei leicht sauren Bedingungen mit einem pH-Wert zwischen etwa pH = 3 und pH = 7 erfolgt parallel zum primären Reaktionsschritt die Methylveretherung der Hydroxygruppe, das heißt die Reaktion von 2-Hydroxy-2-Melaminyl-Essigsäuremethylester (X) zu 2-Methoxy-2-Melaminyl-Essigsäuremethylester (XI).

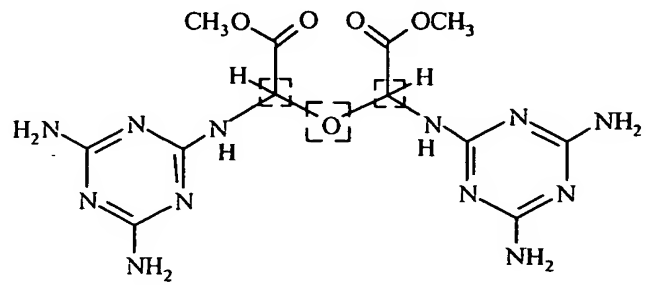
(XI) kann darüber hinaus auch gezielt durch Umsetzung von (X) mit Methanol im Sauren, durch Veretherung also, hergestellt werden.



Analog zu Melamin-Formaldehydharzen treten miteinander verknüpfte Einheiten auf, die auch noch mehrfach substituiert sein können. Mögliche Vertreter mit sogenannter „Methin-Verbrückung“ oder „Methin-oxy-Methin-Verbrückung“ sind im Folgenden abgebildet:



„Methin“-Verbrückung



„Methin-oxy-Methin“-Verbrückung

10 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Aminotriazin-Kondensationsprodukte erfolgt durch die Umsetzung des Aminotriazines mit dem Oxocarbonsäurederivat bevorzugt in einem einstufigen Syntheseschritt.

15 Das Molverhältnis von Aminotriazin zu dem Oxocarbonsäurederivat beträgt etwa 1 : 1 bis 1 : 6, bevorzugt etwa 1 : 1,5 bis 1 : 6, besonders bevorzugt etwa 1 : 2,0 bis 1 : 4.

20 Es ist auch möglich, das Aminotriazin in Gegenwart eines Alkohols mit einer Oxocarbonsäure selbst umzusetzen, so dass ein Oxocarbonsäureester in situ in der Reaktionsmischung gebildet wird.

25 In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist neben einem Aminotriazin und mindestens einem Oxocarbonsäurederivat auch Formaldehyd und/oder Glyoxal und/oder Harnstoff in der Reaktionsmischung vorhanden.

30 Die Umsetzungen des Aminotriazines mit dem Oxocarbonsäurederivat können ohne Lösungsmittel erfolgen, bevorzugt werden sie jedoch in einem Lösungsmittel oder in einem Lösungsmittelgemisch durchgeführt. Hierfür können
35 beispielsweise inerte Lösungsmittel wie Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid oder Dioxan verwendet werden. Weiterhin ist

es insbesondere möglich, Alkohole und/oder Wasser als Lösungsmittel einzusetzen.

Die primäre Umsetzung, also die Kondensation des Aminotriazines mit dem Oxocarbonsäurederivat, kann im gesamten pH-Bereich von pH = 0 bis pH = 14 erfolgen. Bevorzugt erfolgt die Umsetzung im pH-Bereich von etwa 3 bis 10.

Zur Einstellung des pH-Wertes können gängige Säuren, beispielsweise p-Toluolsulfonsäure, Amidosulfonsäure, Glyoxylsäure, Salpetersäure, Salzsäure, Schwefelsäure und Basen, wie beispielsweise Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Diethanolamin, Triethanolamin, Morpholin verwendet werden.

Die primäre Kondensation des Aminotriazines mit dem Oxocarbonsäurederivat erfolgt in einem Temperaturbereich von etwa 20 bis 200 °C, bevorzugt von etwa 40 bis 160 °C und in einem Druckbereich von etwa 0 bis 15 bar, bevorzugt von etwa 0 bis 5 bar Überdruck. Die Reaktionszeit beträgt zwischen etwa 5 und 300 Minuten, bevorzugt zwischen etwa 15 und 120 Minuten.

Die Reaktion wird beispielsweise bis zum Auflösen des Aminotriazines oder bis zum gewünschten Umsatz geführt. Der Umsatz kann über gängige analytische Kontrollen wie beispielsweise Flüssigkeits-, Gaschromatographie, und/oder Infrarot-, UV-Spektroskopie ermittelt werden.

Die primären Reaktionsprodukte der erfindungsgemäßen Reaktion sind, im Gegensatz zu den bei der Kondensation von Aminotriazinen mit Formaldehyd erhaltenen Produkten, sowohl in organischen Lösungsmitteln als auch in Wasser gut löslich.

Im sauren Bereich treten neben der primären Umsetzung des Aminotriazines mit dem Oxocarbonsäurederivat auch Folgekondensationsreaktionen auf.

Mit den primären Reaktionsprodukten können leicht
Folgereaktionen, wie beispielsweise eine Veretherung, eine
Umetherung, eine Veresterung, eine Umesterung oder auch eine
5 Amidisierung durchgeführt werden, wobei aus den Aminotriazin-
Kondensationsprodukten Folgeprodukte (Derivate) erhalten
werden.

10 Im Gegensatz dazu sind Formaldehyd-Kondensationsprodukte
hinsichtlich der möglichen Folgereaktionen zum überwiegenden
Großteil auf die Veretherung und die Umetherung beschränkt.
Auf diese Weise kann ausgehend von den erfindungsgemäßen
Aminotriazin-Kondensationsprodukten eine große Anzahl von
leicht zugänglichen Derivaten hergestellt werden.

15 Unter den erfindungsgemäßen Aminotriazin-
Kondensationsprodukten werden sowohl die primären
Reaktionsprodukte als auch die möglichen Folgeprodukte der
primären Reaktionsprodukte sowie Mischungen dieser beiden
20 Komponenten verstanden.

Es ist möglich, die Folgereaktionen der erfindungsgemäßen
Kondensationsprodukte im selben Reaktionsschritt wie die
primäre Kondensation des Aminotriazines mit dem
Oxocarbonsäurederivat durchzuführen.

Bevorzugt werden die Folgereaktionen der erfindungsgemäßen
Kondensationsprodukte jedoch in einem zweiten
Reaktionsschritt durchgeführt.

30 Bei der gleichzeitigen Durchführung einer Ver- oder,
Umetherung beziehungsweise einer Ver- oder Umesterung
parallel zur primären Umsetzung des Aminotriazines mit dem
Oxocarbonsäurederivat wird die Reaktion im Säuren
durchgeführt und ein Alkohol als Lösungsmittel verwendet,
35 der dann zugleich als Reaktionspartner für die Ver- oder
Umetherung beziehungsweise Ver- oder Umesterung dient.

Bei der Durchführung der Ver- oder Umetherung beziehungsweise der Ver- oder Umesterung in einem separaten zweiten Reaktionsschritt wird das primäre Reaktionsprodukt im Sauern in einen Alkohol oder in ein alkoholhaltiges Lösungsmittelgemisch eingetragen, wobei der Alkohol nicht nur als Lösungsmittel sondern auch als Reaktionspartner für die Ver- oder Umetherung beziehungsweise die Ver- oder Umesterung dient.

- 5 Die Ver- oder Umetherung beziehungsweise die Ver- oder Umesterung wird prinzipiell im Sauern mit einem pH-Wert von kleiner als 7 durchgeführt, bevorzugt im pH-Bereich von etwa 3 bis 6,5. Die Umsetzung erfolgt in einem Temperaturbereich von etwa 20 bis 200 °C, bevorzugt von etwa 40 bis 160 °C und in einem Druckbereich von etwa -1 bis 15 bar, bevorzugt von etwa -1 bis 5 bar Überdruck. Die Reaktionszeit beträgt zwischen etwa 5 und 300 Minuten, bevorzugt zwischen etwa 15 und 120 Minuten.
- 10 Die Reaktion wird beispielsweise bis zum Erhalt einer Lösung oder bis zum gewünschten Umsatz geführt. Der Umsatz kann über gängige analytische Kontrollen wie beispielsweise Flüssigkeits-, Gaschromatographie, und/oder Infrarot-, UV-Spektroskopie ermittelt werden.

20 Bei Verwendung des Alkohols als Reaktionspartner und/oder Lösungsmittel wird dieser in einem etwa 2- bis 10-fachen, bevorzugt in einem etwa 2- bis 5-fachen molaren Überschuß bezogen auf die zu modifizierenden Gruppen eingesetzt.

30 Falls ein Alkohol zur Ver- oder Umetherung beziehungsweise Ver- oder Umesterung verwendet wird, der höher siedet als das Abspaltungsprodukt, wird das Abspaltungsprodukt vorzugsweise bei der Umsetzung abdestilliert.

35 Falls der Alkohol sehr hoch oder überhaupt nicht siedet, kann er, in der gewünschten Menge, beispielsweise im

erforderlichen Molverhältnis, in einem inerten Lösungsmittel gelöst, verwendet werden.

Folgende Alkohole sind mögliche Reaktionspartner für eine Ver- oder Umetherung beziehungsweise eine Ver- oder Umesterung: Aliphatische oder aromatische Alkohole, Diole oder Polyole; Poly-, Oligo-Ethylenglycol-Derivate, beispielsweise Simulsole; Oligo-, Hydroxycarbonsäurederivate, beispielsweise Caprolacton-
5 derivate; Poly-, Oligo-Esterpolyole; Poly-, Oligo-Lactide; Zucker, Zuckerderivate; Stärke, Stärkederivate oder Cellulosederivate.
10

Die Amidisierung der erfindungsgemäßen Aminotriazin-Kondensationsprodukte erfolgt bevorzugt in einem separaten Reaktionsschritt. Sie erfolgt, indem das primäre Reaktionsprodukt des Aminotriazines mit dem Oxocarbonsäurederivat oder auch ein Folgeprodukt, beispielsweise ein ver- oder umgeethertes beziehungsweise
15 ver- oder umgeestertes erfindungsgemäßes Reaktionsprodukt, in eine Ammoniak- oder Amin-Lösung eingetragen wird.
20

Die Amidisierung wird mit einem etwa 2- bis 3-fachen molaren Überschuß an Ammoniak oder Amin, bezogen auf die Carbonsäurefunktionalität durchgeführt. Als Amine werden beispielsweise primäre oder sekundäre aliphatische oder aromatische Amine verwendet. Die Amine werden bevorzugt in einem Lösungsmittel gelöst angewandt, wobei als
Lösungsmittel beispielsweise Wasser oder Alkohole dienen
30 können. Sie können aber auch als Reinstoffe eingesetzt werden, wobei dann das Amin selbst als Lösungsmittel fungiert. Der pH-Wert bei der Umsetzung ist alkalisch mit einem pH-Wert größer als 7, bevorzugt zwischen etwa 8 und 14. Er wird durch die Art und Konzentration des verwendeten
35 Amins bestimmt.

Die Umsetzung erfolgt in einem Temperaturbereich von etwa 20 bis 200 °C, bevorzugt von etwa 20 bis 140 °C und in einem Druckbereich von etwa 0 bis 15 bar, bevorzugt von etwa 0 bis 5 bar Überdruck. Die Reaktionszeit beträgt zwischen etwa 5 und 600 Minuten, bevorzugt zwischen etwa 30 und 300 Minuten.

Die Reaktion wird beispielsweise bis zum Auskristallisieren des Carbonsäureamids oder bis zum gewünschten Umsatz geführt. Der Umsatz kann über gängige analytische Kontrollen wie
10 beispielsweise Flüssigkeits-, Gaschromatographie, und/oder Infrarot-, UV-Spektroskopie ermittelt werden.

Sowohl nach der primären Umsetzung des Aminotriazines mit dem Oxocarbonsäurederivat als auch nach möglichen
15 Folgereaktionen der Aminotriazin-Kondensationsprodukte werden sirupartige Lösungen erhalten, deren Gehalte an Reaktionsprodukten zwischen etwa 5 und 95 Gew %, bevorzugt zwischen etwa 25 und 75 Gew% und besonders bevorzugt zwischen etwa 30 und 60 Gew% liegen.

20

Die erfindungsgemäßen Reaktionsprodukte können vollständig oder teilweise gelöst sein, wobei sie im festen oder flüssigen Aggregatzustand vorliegen können.

Zur Aufarbeitung können die entstandenen Lösungen mittels Destillation aufkonzentriert oder lösungsmittelfrei gemacht werden. Dies erfolgt beispielsweise in Rührreaktoren mit Destillationsaufsatz, in Dünnschichtverdampfern oder in Filmtrudern.

30

Sollten die Aminotriazin-Kondensationsprodukte vollständig oder teilweise als feste Produkte anfallen, werden diese durch Filtration abgetrennt und mittels Vakuum oder Trockenstickstoff unter Temperaturerhöhung getrocknet.

35

Die aufkonzentrierten und/oder lösungsmittelfreien Reaktionsprodukte können beispielsweise in einem Extruder,

unter Temperaturerhöhung bis auf etwa 250 °C, weiterkondensiert werden. Die so erhaltene Schmelze wird nach dem Austritt aus dem Extruder abgekühlt und beim Abkühlen konfektioniert.

5

Die erfindungsgemäßen Aminotriazin-Kondensationsprodukte können durch Temperatureinwirkung weiterkondensiert und/oder ausgehärtet werden. Die Aushärtung kann in allen pH-Bereichen erfolgen. Bevorzugt werden die Produkte im sauren pH-Bereich von etwa pH 3 bis 6,5 ausgehärtet. Die Temperaturen bei der Aushärtung betragen etwa 90 bis 250 °C, bevorzugt etwa 140 bis 190 °C. Die Dauer des Aushärtungsvorganges beträgt etwa 0,5 bis 30 Minuten, bevorzugt etwa 3 bis 10 Minuten.

10

15 Ein Vorteil der erfindungsgemäßen Aminotriazin-Kondensationsprodukte ist, daß sie frei von Formaldehyd sind. Die aus herkömmlichen Aminotriazin-Kondensationsprodukten bekannte Problematik von freigesetztem Formaldehyd tritt bei den erfindungsgemäßen, neuen Aminotriazin-Kondensationsprodukten nicht auf.

20

GMHA als Oxocarbonsäurederivat beispielsweise weist bei weitem nicht die gesundheitliche Bedenklichkeit des Formaldehyds auf. GMHA ist großtechnisch verfügbar, es ist eine Flüssigkeit, die sowohl in Wasser als auch in den gängigen organischen Lösungsmitteln löslich ist.

Demgegenüber ist Formaldehyd ein Gas, das großtechnisch fast ausschließlich als wässrige Lösung oder als festes, sehr schwer lösliches Paraformaldehyd erhältlich ist. Deshalb ist der überwiegende Großteil der Formaldehydharze entweder auf wässrige Systeme beschränkt, oder Paraformaldehyd muss durch einen zusätzlichen reaktiven Depolymerisationsschritt zu Formaldehyd erst den Reaktionspartnern zugänglich gemacht werden.

30

35

Ein weiterer, entscheidender Vorteil der neuartigen, erfindungsgemäßen Aminotriazin-Kondensationsprodukte

- gegenüber gängigen Formaldehyd-Aminotriazin-Kondensationsprodukten liegt in den über das Oxocarbonsäurederivat in das Kondensationsprodukt und letztlich auch in das Aminotriazin eingebrachten
- 5 funktionellen Gruppen begründet.

- Sie ermöglichen es in einfacher Weise, neuartige Aminotriazin-Kondensationsprodukte mit einer großen Bandbreite an Strukturen und Derivaten, wie beispielsweise
- 10 Ester, Amide, Ether, Etherpolyole, Esterpolyole, und physikalischen Eigenschaften, wie beispielsweise festem oder flüssigem Aggregatzustand, hydrophobe oder hydrophile Eigenschaften, herzustellen.

- 15 Demgegenüber sind Formaldehyd-Aminotriazin-Kondensationsprodukte, bedingt durch die mangelnde Funktionalität des Formaldehyds, weitgehend auf Ver- und Umetherungsreaktionen beschränkt.

- 20 Die erfindungsgemäßen Aminotriazin-Kondensationsprodukte können zur Herstellung von Harzen wie beispielsweise Imprägnierharze, Verbundharze, Preßmassenharze, Hybridharze mit Melamin-Formaldehyd-, Epoxid-, Polyurethan-, ungesättigten Polyester- und Alkydharzen, Harzadditiven, Klebstoffen, Härtern, Vernetzern, Lackzusätzen, Lackmodifikatoren, Materialien mit flammhemmenden Eigenschaften und Chromatographiematerialien verwendet werden. Weiters können sie als organische Synthesebausteine für Spezialchemikalien und Pharmaka oder als
- 30 Polymermodifikatoren und Agrochemikalien eingesetzt werden. Darüber hinaus besitzen die erfindungsgemäßen Produkte Potential im Bereich der UV-Schutz- und Hautpflegeprodukte.

- Über die Carbonsäurefunktionalität von Derivaten der
- 35 erfindungsgemäßen Aminotriazin-Kondensationsprodukte ist der Einbau in eine Vielzahl von Polymeren möglich. Beispielsweise durch Ver- oder Umetherung beziehungsweise Ver- oder

Umesterung von 2-Hydroxy-2-Melaminyl-Essigsäuremethylester (Methyloxycarbonyl-hydroxy-methin-melamin) (X) mit Diolen oder Polyolen, wie etwa Ethylenglycol oder Polyethylenglycol-derivaten, ist eine Einkondensierung solcher
5 Derivate bei der Polyesterherstellung möglich.

Eine weitere Anwendung der erfindungsgemäßen Aminotriazin-Kondensationsprodukte besteht in der Mischung und chemischen Umsetzung mit (un-) modifizierten Melamin-Formaldehydharzen,
10 mit Epoxidharzen, Polyurethanharzen, ungesättigten Polyesterharzen und Alkydharzen zur Herstellung von Hybridharzsystemen.

Durch die Möglichkeit, wasserfreie Produkte der
15 erfindungsgemäßen Aminotriazin-Kondensationsprodukte herstellen zu können, kann problemlos eine Umsetzung mit Isocyanaten zu Polyurethanen erfolgen und dadurch kann das Aminotriazin reaktiv in das Polyurethan-Netzwerk eingebaut werden.

20 Ein weiteres Einsatzgebiet vor allem für die diol- oder polyol-modifizierten Aminotriazin-Kondensationsprodukte sind intumeszierende Flammhemmersysteme.

Die Reaktionsprodukte der erfindungsgemäßen Reaktion sind
überwiegend chirale Verbindungen, die selbst zu Polymeren aufgebaut werden können oder in andere Polymere, wie beispielsweise Polyester, eingebaut werden können. Die
dadurch erhaltenen chiralen Polymere können zur Auftrennung
30 von racemischen Gemischen eingesetzt werden.

Beispiele

35 Beispiel 1 - Umsetzung von GMHA mit Melamin in Methanol

126 g Melamin (1 Mol), 360 g GMHA (3 Mol) und 250 g Methanol (7,8 Mol) werden in einem Kolben mit Rührer und

Rückflußkühler vorgelegt. Der pH-Wert beträgt etwa 4,5. Die Suspension wird unter Rühren 60 Minuten auf Rückfluß erhitzt. Dabei entsteht eine klare Lösung der erfindungsgemäßen Melamin-Kondensationsprodukte mit etwa 53 Gew% Feststoffgehalt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum bleibt eine bei Raumtemperatur hochviskose Masse übrig, die in Alkoholen, Wasser, Aceton und Estern löslich ist.

10 Beispiel 2 - Umsetzung von GMHA mit Melamin in Butanol

126 g Melamin (1 Mol), 360 g GMHA (3 Mol) und 580 g Butanol (7,8 Mol) werden in einem Kolben mit Rührer und Rückflußkühler vorgelegt. Der pH-Wert beträgt etwa 4,5. Die Suspension wird unter Rühren 60 Minuten auf Rückfluß erhitzt. Dabei entsteht eine klare Lösung der erfindungsgemäßen Melamin-Kondensationsprodukte mit etwa 50 Gew% Feststoffgehalt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum bleibt eine bei Raumtemperatur hochviskose Masse übrig, die in Butanol, Aceton und Estern löslich ist (unlöslich in Methanol, Wasser).

Beispiel 3 - Partielle Umetherung/Umesterung des Reaktionsprodukts aus Beispiel 2 mit Simulsol BPLE

300 g lösungsmittelfreies Reaktionsprodukt aus Beispiel 2 wird in 180 g Simulsol BPLE (2 OH-Gruppen pro Molekül, M = 490 g/mol) bei 60 °C unter Rühren gelöst. Der pH-Wert beträgt etwa 5. Die Reaktionsmischung wird auf etwa 120 °C erhitzt und unter Vakuum werden etwa 42 g Butanol abdestilliert. Die Reaktionsmischung wird dabei sehr viskos. Es wurde aufgrund der Stöchiometrie ein Fünftel aller Ether- bzw. Estergruppen mit Simulsol umgeethert/umgeestert. Das Reaktionsprodukt ist bei Raumtemperatur gummiartig-viskos und ist in Aceton löslich.

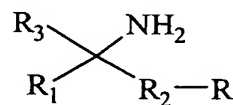
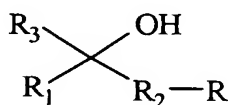
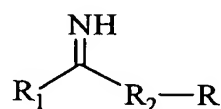
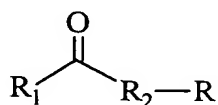
Beispiel 4 - Amidisierung des Reaktionsprodukts aus Beispiel 1 mit Ammoniak

130 g lösungsmittelfreies Reaktionsprodukt aus Beispiel 1
5 wird in 200 ml 25 Gew% Ammoniak (2,7 Mol) bei 40 °C gelöst,
wobei nach kurzer Zeit sofort ein weißer Niederschlag
ausfällt. Es wird bei etwa 25 - 30 °C noch 2 Stunden
gerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert und bei etwa 60
°C im Vakuum getrocknet. Ausbeute etwa 105 g Amid (91 %).
10 Das Produkt schmilzt unter Weiterreaktion ab 160 °C.

Patentansprüche

1. Aminotriazin-Kondensationsprodukt, insbesondere Melamin-Kondensationsprodukt,
 5 herstellbar durch die Reaktion eines Aminotriazines, insbesondere Melamin mit mindestens einem Oxocarbonsäurederivat.
2. Aminotriazin-Kondensationsprodukt nach Anspruch 1,
 10 dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Oxocarbonsäurederivat aus der Gruppe folgender Verbindungen stammt:

(II)



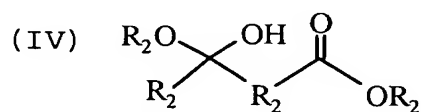
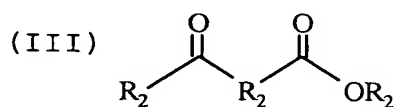
wobei R = Ester -CO-OR₂, Amid -CO-NH₂, substituiertes Amid -CO-NR₁R₂, Anhydrid -CO-O-CO-R₁, Nitril -CN, Iminoester -CNH-OR₂, Amidin -CNH-NH₂, substituiertes Amidin -CNH-NR₁R₂, Iminoderivate des Anhydrids -CNH-O-CO-R₁, -CNH-O-CNH-R₁ und -CNH-NH-CNH-R₁,

R₁ = Alkyl- und/oder Arylreste und/oder substituierte Alkyl- und/oder Arylreste mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen oder Wasserstoff H,

R₂ = Alkyl- und/oder Arylreste und/oder substituierte Alkyl- und/oder Arylreste mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen,

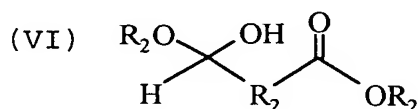
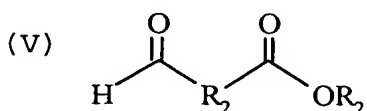
$R_3 = -OR_1, -NH_2, -NR_1R_2, -R_1N-CO-R_1$ (Amidrest), $-R_1N-CN H-R_1$ (Amidinrest), $-R_1N-CN$ (Cyanamidrest), $-R_1N-CN H-NH-CN$ (Dicyandiamidrest) und $-R_1N-CN H-NR_1R_1$ (Guanidinrest).

- 5 3. Aminotriazin-Kondensationsprodukt nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Oxocarbonsäurederivat ein Oxocarbonsäureester (III) und/oder ein Carbonsäureesterhemiketal (IV) ist,



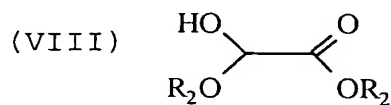
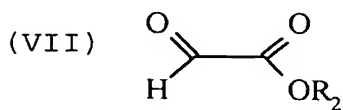
wobei R_2 gleich oder verschieden sein können.

- 15 4. Aminotriazin-Kondensationsprodukt nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Oxocarbonsäurederivat ein Aldehydcarbonsäureester (V) und/oder ein Carbonsäureesterhemiacetal (VI) ist,



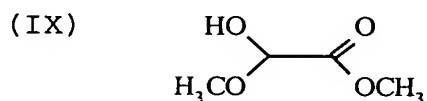
wobei R_2 gleich oder verschieden sein können.

- 30 5. Aminotriazin-Kondensationsprodukt nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Oxocarbonsäurederivat ein Glyoxylsäureester (VII) und/oder ein Glyoxylsäureesterhemiacetal (VIII) ist,



wobei R_2 gleich oder verschieden sein können.

6. Aminotriazin-Kondensationsprodukt nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Oxocarbonsäurederivat Glyoxylsäuremethylester-methylhemiacetal (GMHA; 2-Hydroxy-2-methoxy-essigsäuremethylester) (IX) ist.



7. Aminotriazin-Kondensationsprodukt nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis von Aminotriazin zum Oxocarbonsäurederivat 1:2 bis 1:4 beträgt.
8. Aminotriazin-Kondensationsprodukt nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion in einem Lösungsmittel, insbesondere Wasser, Alkohol oder einem inerten Lösungsmittel stattfindet.
9. Aminotriazin-Kondensationsprodukt nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion bei pH = 3 bis 10 erfolgt.
10. Aminotriazin-Kondensationsprodukt nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch Löslichkeit sowohl in organischen Lösungsmitteln als auch in Wasser.
11. Aminotriazin-Kondensationsprodukt nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es durch Folgereaktionen, welche gleichzeitig mit und/oder im Anschluß an die primäre Reaktion ablaufen, gebildet wird.

12. Aminotriazin-Kondensationsprodukt nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Folgereaktion eine Veretherung, eine Umetherung, eine Veresterung, eine Umesterung oder eine Amidisierung ist.
- 5
13. Aminotriazin-Kondensationsprodukt nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Folgereaktion im Anschluß an die primäre Reaktion durchgeführt wird.
- 10 14. Aminotriazin-Kondensationsprodukt nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es nach Ablauf der Reaktion mit einem Gehalt von 5 bis 95 Gew%, bevorzugt von 25 bis 75 Gew%, besonders bevorzugt von 30 bis 60 Gew% in der erhaltenen sirupartige Lösungen
- 15 enthalten ist.
15. Verwendung von Aminotriazin-Kondensationsprodukten, insbesondere Melamin-Kondensationsprodukten nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche,
- 20 gekennzeichnet durch die Herstellung von Harzen, Harzadditiven, Hybridharzsystemen, Klebstoffen, Härtern, Vernetzern, Lackzusätzen, Chromatographiematerialien, organischen Synthesebausteinen, Polymermodifikatoren, Agrochemikalien, UV-Schutz- und Hautpflegeprodukten, Polyurethanen sowie Materialien mit flammhemmenden Eigenschaften.
16. Verfahren zur Herstellung von Aminotriazin - Kondensationsprodukten nach mindestens einem der
- 30 Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass ein Aminotriazin, insbesondere Melamin in flüssiger Phase mit mindestens einem Oxocarbonsäurederivat umgesetzt wird.
- 35 17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass nach der primären Umsetzung eine Derivatisierung, insbesondere eine

Veretherung, eine Umetherung, eine Veresterung, eine Umesterung oder eine Amidisierung durchgeführt wird.

18. Verfahren nach Anspruch 16 oder 17,
5 dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsprodukt aufkonzentriert, filtriert, getrocknet und/oder durch Temperaturerhöhung weiterkondensiert und/oder ausgehärtet wird.

Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Aminotriazin-Kondensationsprodukt,
5 insbesondere ein Melamin-Kondensationsprodukt, das durch
Reaktion von einem Aminotriazin, insbesondere Melamin mit
einem Oxocarbonsäurederivat hergestellt wird.
Weiterhin betrifft die Erfindung sowohl die Verwendung, als
auch ein Verfahren zur Herstellung dieses Aminotriazin-
10 Kondensationsproduktes.

Das erhaltene Aminotriazin-Kondensationsprodukt bietet durch
seine einfache Zugänglichkeit für Derivatisierungen eine
große Bandbreite an möglichen Anwendungsgebieten und ist
15 durch seine Formaldehydfreiheit gesundheitlich unbedenklicher
als bekannte Aminotriazin-Kondensationsprodukte.



UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

I, Charles Edward SITCH BA,

Managing Director of RWS Group Ltd UK Translation Division, of Europa House, Marsham Way, Gerrards Cross, Buckinghamshire, England declare;

1. That I am a citizen of the United Kingdom of Great Britain and Northern Ireland.
2. That the translator responsible for the attached translation is well acquainted with the German and English languages.
3. That the attached is, to the best of RWS Group Ltd knowledge and belief, a true translation into the English language of the accompanying copy of the specification filed with the application for a patent in Germany on 9 May 2003 under the number DE 103 22 107.7 and the official certificate attached thereto.
4. That I believe that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the patent application in the United States of America or any patent issuing thereon.

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Charles Sitch".

For and on behalf of RWS Group Ltd.

The 16th day of April 2008

FEDERAL REPUBLIC OF GERMANY



Priority Certificate DE 103 22 107.7 for the filing of a Patent Application

File Reference: 103 22 107.7

Filing date: 09 May 2003

Applicant/Proprietor: AMI Agrolinz Melamine International GmbH, Linz/AT
(formerly: Agrolinz Melamin GmbH)

Title: Aminotriazine condensation product, use of an aminotriazine condensation product and method for the production of the aminotriazine condensation product

Priority: 26 March 2003 DE 103 14 478.1

IPC: C 08 G 12/30, C 08 G 12/32, C 08 G 12/40

The attached documents are a correct and accurate reproduction of the parts of the submission for this Patent Application filed on 09 May 2007 irrespective of any discrepancies in colour caused by the copying process.

Munich, 26 March 2008
German Patent and Trademark Office
The President
pp

[seal of the
German
Patent and
Trademark Office]

[signature]
Stichlmair

Description

Aminotriazine condensation product, use of an aminotriazine condensation product and method for the
5 production of the aminotriazine condensation product.

The invention relates to an aminotriazine condensation product according to claim 1, to the use thereof according to claim 15 and to a method for producing it
10 according to claim 16.

As a representative of the aminotriazines, melamine is of the greatest industrial importance. Melamine (I) is a very unreactive molecule and therefore only reacts
15 with very reactive and consequently also hazardous substances (halogens, acid chlorides, concentrated nitric acid, cyanates, thiocyanates, alkyl sulfates; BASF, Technical Data Sheet for Melamine, 1969, 1-18). The condensation of melamine with aldehydes is likewise
20 known, the reaction of melamine with formaldehyde being the only one of economic importance. From this form melamine-formaldehyde resins (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, (1987), Vol. A2, 130-131). In this connection, it is disadvantageous that formal-
25 dehyde in particular is classified as being injurious to health (toxic, potentially carcinogenic) and that formaldehyde is a very reactive compound, meaning that its reactions can only be controlled with difficulty. Furthermore, the derivatizability of the primary reac-
30 tion products of formaldehyde with melamine (methanol-melamine) is for the most part limited to etherification.

Reactions of glyoxylic acid and glyoxal with melamine
35 are also known.

DE 42 17 181 A1, for example, describes the use of the condensation products of melamine and glyoxylic acid

and salts thereof as additive for hydraulic binders and building materials.

5 DE 41 40 899 A1 discloses a method for producing water-soluble condensation products from a mixture of melamine, glyoxylic acid and glyoxal. The condensation products obtained are used as tanning agents.

10 When reacting melamine with glyoxylic acid there is the disadvantage that a very unreactive melamine-glyoxylic acid salt is formed as a reaction product which is only accessible to subsequent derivatization with very great effort.

15 Glyoxal in turn polymerizes very readily to give polyglyoxal and, at room temperature, is a highly irritative substance. The derivatizability of the primary reaction products with melamine is, as is the case with the use of formaldehyde, limited to etherification.

20 The object of the present invention is to provide a new type of formaldehyde-free or very low-formaldehyde aminotriazine condensation product, which can be derivatized simply by a large number of chemical
25 transformations and thus offers a large number of possible applications.

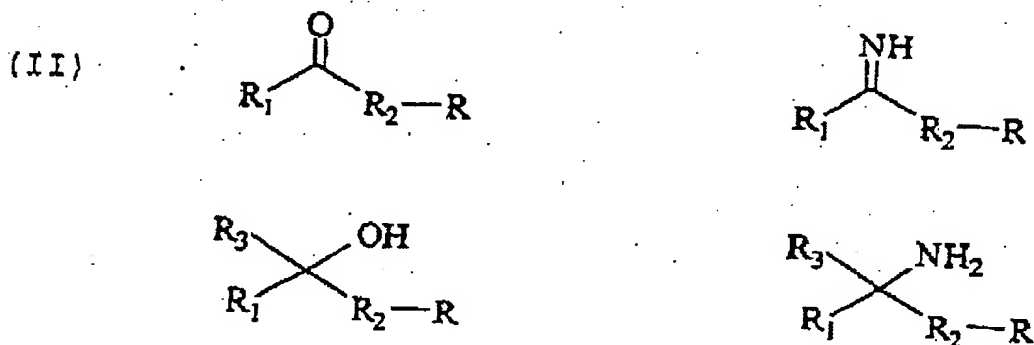
This object is achieved by an aminotriazine condensation product which can be produced by a condensation of
30 an aminotriazine with at least one oxocarboxylic acid derivative.

Accordingly, the present invention provides an aminotriazine condensation product, in particular a melamine
35 condensation product, which is characterized in that it can be produced by the reaction of an aminotriazine, in particular of melamine, with at least one oxocarboxylic acid derivative.

Suitable aminotriazines are, for example, melamine, ammeline, ammelide and also substituted melamines, such as, for example, alkylated or hydroxyalkylated melamine. Particular preference is given to using
5 melamine.

An oxocarboxylic acid derivative is understood as meaning a compound which has not only at least one oxo group (-CO-) or a derivative of an oxo group, such as,
10 for example, a hemiketal, hemiacetal, imine, hemiaminal, hemiamidal, and amino derivatives thereof, but also at least one derivative of a carboxyl group, such as, for example, an ester, amide, amidine, imino ester, nitrile, anhydride, and also the imino
15 derivatives of the anhydride in the molecule.

Examples of oxocarboxylic acid derivatives (II) are shown below:



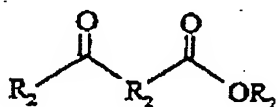
20 where R = ester -CO-OR₂, amide -CO-NH₂, substituted amide -CO-NR₁R₂, anhydride -CO-O-CO-R₁, nitrile -CN, imino ester -CNH-OR₂, amidine -CNH-NH₂, substituted
25 amidine -CNH-NR₁R₂, imino derivatives of the anhydride -CNH-O-CO-R₁, -CNH-O-CNH-R₁ and -CNH-NH-CNH-R₁,

30 R₁ = alkyl and/or aryl radicals and/or substituted alkyl and/or aryl radicals having up to 20 carbon atoms or hydrogen H, R₂ = alkyl and/or aryl radicals and/or substituted alkyl and/or aryl radicals having up to 20 carbon atoms,

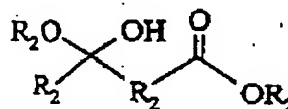
$R_3 = -OR_1, -NH_2, -NR_1R_2, -R_1N-CO-R_1$ (amide radical), $-R_1N-CN$ (cyanoamide radical), $-R_1N-CN-NH-CN$ (dicyanodiamide radical) and $-R_1N-CN-NR_1R_1$ (guanidine radical).

The oxocarboxylic acid derivative is advantageously an oxocarboxylic ester (III) and/or a carboxylic ester hemiketal (IV),

(III)



(IV)

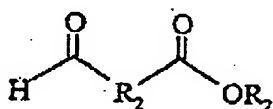


where the radicals R_2 may be identical or different.

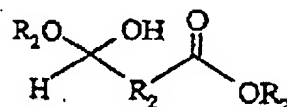
For the R_2 in the neighboring position to the carbonyl group, preference is given to those which have no α -H, i.e. the C atom adjacent to the carbonyl group preferably has no bonded hydrogen atom.

The oxocarboxylic acid derivative is preferably an aldehydecarboxylic acid derivative, advantageously an aldehydecarboxylic ester (V) and/or a carboxylic ester hemiacetal (VI),

(V)



(VI)

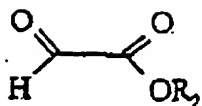


where the radicals R_2 may be identical or different.

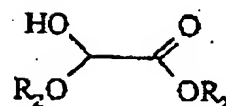
For the R_2 in the neighboring position to the carbonyl group, preference is given to those which have no α -H, i.e. the C atom adjacent to the carbonyl group preferably has no bonded hydrogen atom.

The aldehydecarboxylic acid derivative is also advantageously a glyoxylic ester (VII) and/or a glyoxylic ester hemiacetal (VIII),

(VII)



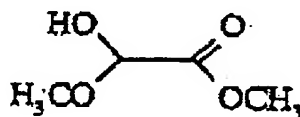
(VIII)



where the radicals R_2 may be identical or different.

In a particularly preferred embodiment, the aldehyde-carboxylic acid derivative is glyoxylic methyl ester methyl hemiacetal (GMHA; methyl 2-hydroxy-2-methoxyacetate) (IX).

(IX)



GMHA is a compound which is liquid at room temperature and which, under atmospheric pressure at temperatures of from about 122 to 124°C, polymerizes with the elimination of methanol.

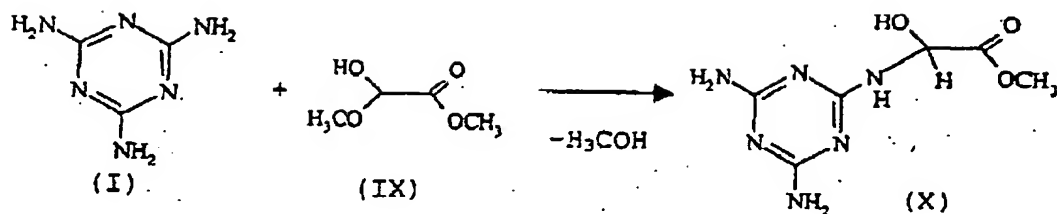
Compared with formaldehyde, GMHA has substantially reduced reactivity.

Unexpectedly, GMHA reacts with melamine, with or without solvents and without the addition of a catalyst to give a syrup-like solution.

Whereas reactions of melamine with formaldehyde produce, on account of the high reactivity of the formaldehyde, a mixture of very different products with a varying degree of substitution, in the case of the reaction of melamine with GMHA, the controllability of the reaction is better.

In the case of the reaction of melamine with GMHA, in the primary reaction step, 2-hydroxy-2-melaminyl acetic methyl ester (methyloxycarbonylhydroxymethine melamine) (X) is formed with the elimination of methanol.

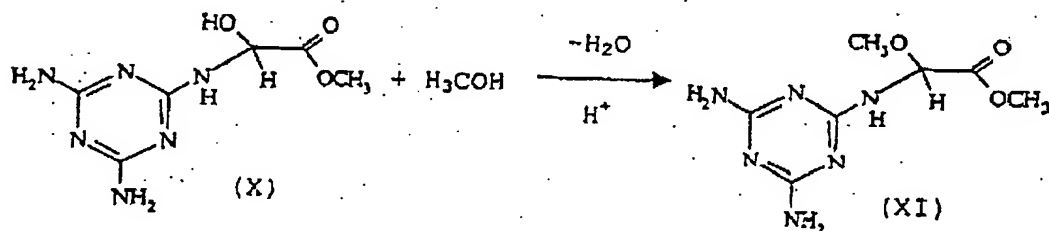
Multiple substitution on the melamine is possible since each NH_2 group can theoretically bond two GMHA units.



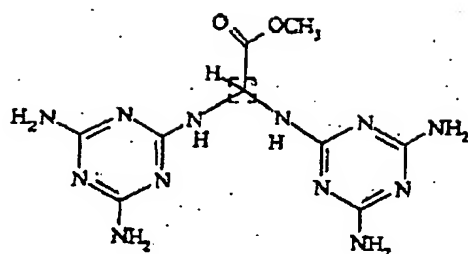
During the reaction of melamine with GMHA, it is surprisingly possible to use methanol as solvent. This is surprising since methanol should in fact promote the reverse reaction. Methanol is also therefore advantageous because the reaction products which form are soluble in methanol.

Under slightly acidic conditions with a pH between about pH = 3 and pH = 7, the methyl etherification of the hydroxy group, i.e. the reaction of 2-hydroxy-2-melaminyl acetic methyl ester (X) to 2-methoxy-2-melaminyl acetic methyl ester (XI), takes place in parallel to the primary reaction.

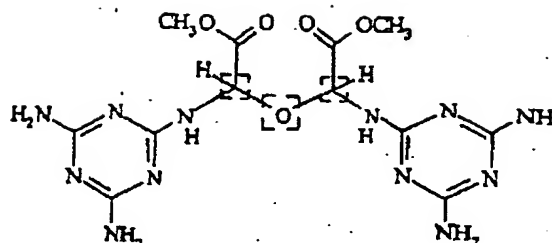
Moreover, (XI) can also be prepared in a targeted manner by reaction of (X) with methanol under acidic conditions, i.e. through etherification.



Analogously to melamine-formaldehyde resins, units joined together arise which also may be polysubstituted as well. Possible representatives with a so-called "methine bridge" or "methine-oxy-methine bridge" are depicted below:



"methine" bridge



"methine-oxy-methine" bridge

5 The aminotriazine condensation products according to the invention are prepared by the reaction of the aminotriazine with the oxocarboxylic acid derivative, preferably in a single-stage synthesis..

10 The molar ratio of aminotriazine to the oxocarboxylic acid derivative is about 1:1 to 1:6, preferably about 1:1.5 to 1:6, particularly preferably about 1:2.0 to 1:4.

15 It is also possible to react the aminotriazine in the presence of an alcohol with an oxocarboxylic acid itself so that an oxocarboxylic ester is formed in situ in the reaction mixture.

20 In a further embodiment of the invention, besides an aminotriazine and at least one oxocarboxylic acid derivative, formaldehyde and/or glyoxal and/or urea is also present in the reaction mixture.

25 The reactions of the aminotriazine with the oxocarboxylic acid derivative can take place without solvent, although they are preferably carried out in a solvent or in a solvent mixture. For this purpose, it is possible, for example, to use inert solvents, such as dimethyl sulfoxide, dimethylformamide or dioxane.
30 Furthermore, it is in particular possible to use alcohols and/or water as solvent.

The primary reaction, i.e. the condensation of the

aminotriazine with the oxocarboxylic acid derivative can take place in the entire pH range from pH = 0 to pH = 14. Preferably, the reaction takes place in the pH range from about 3 to 10.

5.

To adjust the pH, use may be made of customary acids, for example p-toluenesulfonic acid, amidosulfonic acid, glyoxylic acid, nitric acid, hydrochloric acid, sulfuric acid and bases, such as, for example, sodium
10 hydroxide, potassium hydroxide, diethanolamine, triethanolamine, morpholine.

The primary condensation of the aminotriazine with the oxocarboxylic acid derivative takes place in a
15 temperature range from about 20 to 200°C, preferably from about 40 to 160°C and in a pressure range from about 0 to 15 bar, preferably from about 0 to 5 bar superatmospheric pressure. The reaction time is between about 5 and 300 minutes, preferably between about 15
20 and 120 minutes.

The reaction is continued, for example, until the aminotriazine has dissolved or until the desired conversion. The conversion can be ascertained via
25 customary analytical controls such as, for example, liquid chromatography, gas chromatography, and/or infrared spectroscopy and UV spectroscopy.

In contrast to the products obtained in the condensation
30 of aminotriazines with formaldehyde, the primary reaction products of the reaction according to the invention are readily soluble both in organic solvents and also in water.

35 In the acidic range, besides the primary reaction of the aminotriazine with the oxocarboxylic acid derivative, secondary condensation reactions also occur.

With the primary reaction products, secondary reactions

such as, for example, etherification, transesterification, esterification, transesterification and also amidation can easily be carried out, in which case secondary products (derivatives) are obtained from the aminotriazine condensation products.

In contrast to this, formaldehyde condensation products are limited for the most part to etherification and transesterification with regard to possible secondary reactions. In this way, starting from the aminotriazine condensation products according to the invention it is possible to prepare a large number of readily accessible derivatives.

Aminotriazine condensation products according to the invention are understood as meaning both the primary reaction products and also the possible secondary products of the primary reaction products, and mixtures of these two components.

It is possible to carry out the secondary reactions of the condensation products according to the invention in the same reaction step as the primary condensation of the aminotriazine with the oxocarboxylic acid derivative. Preferably, however, the secondary reactions of the condensation products according to the invention are carried out in a second reaction step.

If an etherification or transesterification, or an esterification or transesterification, is carried out simultaneously in parallel to the primary reaction of the aminotriazine with the oxocarboxylic acid derivative, the reaction is carried out in acidic conditions and an alcohol is used as a solvent which then also serves as reactant for the etherification or transesterification, or esterification or transesterification.

If the etherification or transesterification, or

esterification or transesterification, is carried out in a separate second reaction step, the primary reaction product is introduced under acidic conditions into an alcohol or into alcohol-containing solvent mixture, the alcohol serving not only as solvent, but also as reactant for the etherification or transesterification, or esterification or transesterification.

10 The etherification or transesterification, or the esterification or transesterification, is in principle carried out under acidic conditions with a pH of less than 7, preferably in the pH range from about 3 to 6.5.

15 The reaction takes place in a temperature range from about 20 to 200°C, preferably from about 40 to 160°C and in a pressure range from about -1 to 15 bar, preferably from about -1 to 5 bar superatmospheric pressure. The reaction time is between about 5 and 300 minutes, preferably between about 15 and 120 minutes.

The reaction is continued, for example, until a solution is obtained or until the desired conversion. The conversion can be ascertained by customary analytical controls such as, for example, liquid chromatography, gas chromatography, and/or infrared spectroscopy and UV spectroscopy.

25 If the alcohol is used as reactant and/or solvent, it is used in an approximately 2- to 10-fold, preferably in an approximately 2- to 5-fold, molar excess, based on the groups to be modified.

35 If an alcohol is used for the etherification or transesterification or esterification or transesterification which boils at a higher temperature than the cleavage product, the cleavage product is preferably distilled off during the reaction.

If the alcohol boils at a very high temperature or does not boil at all, it may be used in the desired amount, for example in the required molar ratio, in dissolved form in an inert solvent.

5

The following alcohols are possible reactants for an etherification or transesterification or an esterification or transesterification: aliphatic or aromatic alcohols, diols or polyols; poly-, oligo-ethylene glycol derivatives, for example simulcols; oligo-, hydroxycarboxylic acid derivatives, for example caprolactone derivatives; poly-, oligo-ester polyols; poly-, oligo-lactides; sugars, sugar derivatives; starch, starch derivatives or cellulose derivatives.

15

The amidation of the aminotriazine condensation products according to the invention preferably takes place in a separate reaction step. It is carried out by introducing the primary reaction product of the aminotriazine with the oxocarboxylic acid derivative or else a secondary product, for example an etherified or transesterified or esterified or transesterified reaction product according to the invention, into an ammonia or amine solution.

25

The amidation is carried out with an approximately 2- to 3-fold molar excess of ammonia or amine, based on the carboxylic acid functionality. The amines used are, for example, primary or secondary aliphatic or aromatic amines. The amines are preferably used in dissolved form in a solvent, where water or alcohols, for example, may serve as solvents. They can, however, also be used as pure substances where the amine itself then functions as solvent. The pH during the reaction is alkaline with a pH value greater than 7, preferably between about 8 and 14. It is determined by the type and concentration of the amine used.

35

The reaction takes place in a temperature range from

about 20 to 200°C, preferably from about 20 to 140°C and in a pressure range from about 0 to 15 bar, preferably from about 0 to 5 bar superatmospheric pressure. The reaction time is between about 5 and 600 minutes, preferably between about 30 and 300 minutes.

The reaction is continued, for example, until the carboxamide crystallizes out or until the desired conversion. The conversion can be ascertained via customary analytical controls, such as, for example, liquid chromatography, gas chromatography, and/or infrared and UV spectroscopy.

Both after the primary reaction of the aminotriazine with the oxocarboxylic acid derivative and also after possible secondary reactions of the aminotriazine condensation products, syrup-like solutions are obtained whose contents of reaction products are between about 5 and 95% by weight, preferably between about 25 and 75% by weight and particularly preferably between about 30 and 60% by weight.

The reaction products according to the invention can be completely or partially dissolved, it being possible for them to be present in the solid or liquid state of aggregation.

For work-up, the resulting solutions can be concentrated or made solvent-free by means of distillation. This takes place, for example, in stirred reactors with distillation attachment, in thin-film evaporators or in film truders.

Should the aminotriazine condensation products be produced completely or partially as solid products, these are separated off by filtration and dried by means of reduced pressure or dry nitrogen with an increase in temperature.

The concentrated and/or solvent-free reaction products can be further condensed, for example, in an extruder, with an increase in temperature to about 250°C. After leaving the extruder, the melt obtained in this way is
5 cooled and formulated during cooling.

The aminotriazine condensation products according to the invention can be further condensed and/or cured through the effect of temperature. The curing can take
10 place in all pH ranges. Preferably, the products are cured in the acidic pH range from about pH 3 to 6.5. The temperatures during curing are about 90 to 250°C, preferably about 140 to 190°C. The curing operation lasts about 0.5 to 30 minutes, preferably about 3 to 10
15 minutes.

One advantage of the aminotriazine condensation products according to the invention is that they are free from formaldehyde. The problem of liberated formalde-
20 hyde known from conventional aminotriazine condensation products does not arise with the novel aminotriazine condensation products according to the invention.

GMHA as oxocarboxylic acid derivative for example has
25 nowhere near the health risk of formaldehyde. GMHA is industrially available, it is a liquid which is soluble both in water and also in the customary organic solvents.

By contrast, formaldehyde is a gas which is available
30 industrially almost exclusively in the form of an aqueous solution or in the form of solid, very sparingly soluble paraformaldehyde. For this reason, the majority of formaldehyde resins are either limited to aqueous systems, or paraformaldehyde has to firstly
35 be made accessible to the reactants through an additional reactive depolymerization step to formaldehyde.

A further decisive advantage of the new type of aminotriazine condensation products according to the inven-

tion compared with customary formaldehyde-aminotriazine condensation products has its basis in the functional groups introduced via the oxocarboxylic acid derivative into the condensation product and ultimately also into
5 the aminotriazine.

In a simple manner they permit the preparation of new types of aminotriazine condensation products with a large range of structures and derivatives, such as, for
10 example, esters, amides, ethers, etherpolyols, ester-polyols, and physical properties, such as, for example, solid or liquid state of aggregation, hydrophobic or hydrophilic properties.

15 By contrast, formaldehyde-aminotriazine condensation products are largely limited to etherification and transesterification reactions due to the lack of functionality of the formaldehyde.

20 The aminotriazine condensation products according to the invention can be used for producing resins, such as, for example, impregnating resins, composite resins, compression molding material resins, hybrid resins with melamine-formaldehyde, epoxy, polyurethane, unsaturated
25 polyester and alkyd resins, resin additives, adhesives, hardeners, crosslinkers, coating additives, coating modifiers, materials with flameresistant properties and chromatography materials. In addition, they can be used as organic synthesis building blocks for specialty
30 chemicals and pharmaceuticals or as polymer modifiers and agrochemicals. Moreover, the products according to the invention have potential in the field of UV protection and skincare products.

35 Via the carboxylic acid functionality of derivatives of the aminotriazine condensation products according to the invention, the incorporation into a large number of polymers is possible. For example, through etherification or transesterification or esterification or trans-

esterification of 2-hydroxy-2-melaminylacetic methyl ester (methyloxycarbonylhydroxymethine melamine) (X) with diols or polyols, such as, for example, ethylene glycol or polyethylene glycol derivatives, incorporation of such derivatives by condensation during the polyester preparation is possible.

A further application of the aminotriazine condensation products according to the invention consists in the mixing and chemical reaction with (un)modified melamine-formaldehyde resins, with epoxy resins, polyurethane resins, unsaturated polyester resins and alkyd resins for producing hybrid resin systems.

By virtue of the possibility of being able to produce anhydrous products of the aminotriazine condensation products according to the invention, a reaction with isocyanates to give polyurethanes can take place without problems and, as a result, the aminotriazine can be reactively incorporated into the polyurethane network.

A further field of use primarily for the diol- or polyol-modified aminotriazine condensation products are intumescent flame retardant systems.

The reaction products of the reaction according to the invention are primarily chiral compounds which can themselves be constructed to give polymers or can be incorporated into other polymers, such as, for example, polyesters. The chiral polymers obtained as a result can be used for separating racemic mixtures.

Examples

35

Example 1 - Reaction of GMHA with melamine in methanol

126 g of melamine (1 mol), 360 g of GMHA (3 mol) and 250 g of methanol (7.8 mol) are initially introduced

into a flask fitted with stirrer and reflux condenser. The pH is about 4.5. The suspension is heated to reflux with stirring for 60 minutes. During this, a clear solution of the melamine condensation products according to the invention is formed with a solids content of about 53% by weight. After the solvent has been evaporated off under reduced pressure, a mass remains which is highly viscous at room temperature and which is soluble in alcohols, water, acetone and esters.

Example 2 - Reaction of GMHA with melamine in butanol

126 g of melamine (1 mol), 360 g of GMHA (3 mol) and 580 g of butanol (7.8 mol) are initially introduced into a flask fitted with stirrer and reflux condenser. The pH is about 4.5. The suspension is heated to reflux with stirring for 60 minutes. During this, a clear solution of the melamine condensation products according to the invention is formed with a solids content of about 50% by weight. After the solvent has been evaporated off under reduced pressure, a mass remains which is highly viscous at room temperature and which is soluble in butanol, acetone and esters (insoluble in methanol, water).

Example 3 - Partial transesterification/transesterification of the reaction product from Example 2 with simulsol BPLE

300 g of solvent-free reaction product from Example 2 are dissolved with stirring in 180 g of simulsol BPLE (2 OH groups per molecule, $M = 490$ g/mol) at 60°C . The pH is about 5. The reaction mixture is heated to about 120°C and about 42 g of butanol are distilled off under reduced pressure. During this, the reaction mixture becomes very viscous. On account of the stoichiometry, one fifth of all ether and ester groups is transesterified/transesterified with simulsol. The reaction product has gum-like viscosity at room

temperature and is soluble in acetone.

Example 4 - Amidation of the reaction product from Example 1 with ammonia

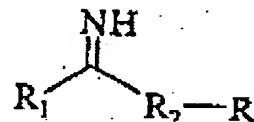
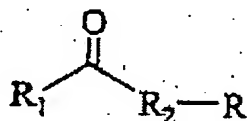
5

130 g of solvent-free reaction product from Example 1 are dissolved in 200 ml of 25% by weight ammonia (2.7 mol) at 40°C, with a white precipitate precipitating out immediately after a short time. It is 10 stirred for a further 2 hours at about 25-30°C. The precipitate is filtered off and dried at about 60°C under reduced pressure. Yield about 105 g of amide (91%). The product melts under a further reaction from 160°C.

We claim:

1. An aminotriazine condensation product, in particular melamine condensation product, producible by the reaction of aminotriazine, in particular melamine, with at least one oxocarboxylic acid derivative.
2. The aminotriazine condensation product as claimed in claim 1, characterized in that at least one oxocarboxylic acid derivative originates from the group of the following compounds:

(II)



where R = ester -CO-OR₂, amide -CO-NH₂, substituted amide -CO-NR₁R₂, anhydride -CO-O-CO-R₁, nitrile -CN, imino ester -CNH-OR₂, amidine -CNH-NH₂, substituted amidine -CNH-NR₁R₂, imino derivatives of the anhydride -CNH-O-CO-R₁, -CNH-O-CNH-R₁ and -CNH-NH-CNH-R₁,

R₁ = alkyl and/or aryl radicals and/or substituted alkyl and/or aryl radicals having up to 20 carbon atoms or hydrogen H,

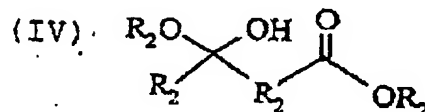
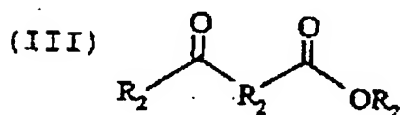
R₂ = alkyl and/or aryl radicals and/or substituted alkyl and/or aryl radicals having up to 20 carbon atoms,

$R_3 = -OR_1, -NH_2, -NR_1R_2, -R_1N-CO-R_1$ (amide radical),
 $-R_1N-CN H-R_1$ (amidine radical), $-R_1N-CN$ (cyanoamide
radical), $-R_1N-CN H-NH-CN$ (dicyanodiamide radical)
and $-R_1N-CN H-NR_1R_1$ (guanidine radical).

5

3. The aminotriazine condensation product as claimed
in claim 1 or 2,
characterized in that
at least one oxocarboxylic acid derivative is an
oxocarboxylic ester (III) and/or a carboxylic
ester hemiketal (IV),

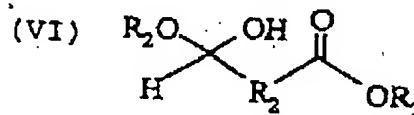
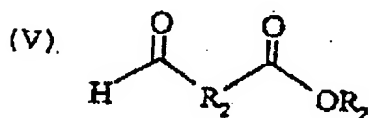
10



where R_2 may be identical or different.

- 15 4. The aminotriazine condensation product as claimed
in at least one of the preceding claims,
characterized in that
at least one oxocarboxylic acid derivative is an
aldehydecaboxylic ester (V) and/or a carboxylic
ester hemiacetal (VI),

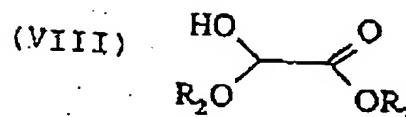
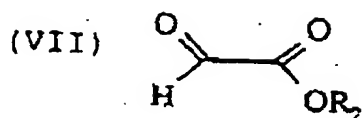
20



where R_2 may be identical or different.

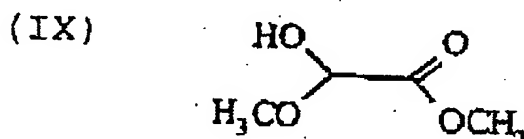
- 25 5. The aminotriazine condensation product as claimed
in at least one of the preceding claims,
characterized in that
at least one oxocarboxylic acid derivative is a
glyoxylic ester (VII) and/or a glyoxylic ester
hemiacetal (III),

30



where R₂ may be identical or different.

- 5 6. The aminotriazine condensation product as claimed
in at least one of the preceding claims, charac-
terized in that at least one oxocarboxylic acid
derivative is glyoxylic methyl ester methyl hemi-
acetal (GMHA; methyl 2-hydroxy-2-methoxyacetate)
10 (IX).



7. The aminotriazine condensation product as claimed
in at least one of the preceding claims, charac-
terized in that the molar ratio of aminotriazine
15 to the oxocarboxylic acid derivative is 1:2 to
1:4.
8. The aminotriazine condensation product as claimed
in at least one of the preceding claims,
20 characterized in that the reaction is carried out
in a solvent, in particular water, alcohol or an
inert solvent.
9. The aminotriazine condensation product as claimed
in at least one of the preceding claims, charac-
25 terized in that the reaction takes place at pH = 3
to 10.
10. The aminotriazine condensation product as claimed
30 in at least one of the preceding claims, charac-
terized by solubility both in organic solvents and
also in water.

11. The aminotriazine condensation product as claimed in at least one of the preceding claims, characterized in that it is formed by secondary reactions which occur at the same time as and/or following the primary reaction.
12. The aminotriazine condensation product as claimed in claim 11, characterized in that the secondary reaction is an etherification, a transesterification, an esterification, a transesterification or an amidation.
13. The aminotriazine condensation product as claimed in claim 11, characterized in that the secondary reaction is carried out following the primary reaction.
14. The aminotriazine condensation product as claimed in one of the preceding claims, characterized in that, after the course of the reaction, it is present in the syrup-like solutions obtained with a content of from 5 to 95% by weight, preferably from 25 to 75% by weight, particularly preferably from 30 to 60% by weight.
15. The use of aminotriazine condensation products, in particular melamine condensation products, as claimed in at least one of the preceding claims, characterized by the preparation of resins, resin additives, hybrid resin systems, adhesives, hardeners, crosslinkers, coating additives, chromatography materials, organic synthesis building blocks, polymer modifiers, agrochemicals, UV protection and skincare products, polyurethanes, and materials with flame-resistant properties.
16. A method for the production of aminotriazine condensation products as claimed in at least one

of claims 1 to 14,
characterized in that an aminotriazine, in particular melamine, is reacted in a liquid phase with at least one oxocarboxylic acid derivative..

5

17. The method as claimed in claim 16,
characterized in that, after the primary reaction,
a derivatization, in particular an etherification,
a transesterification, an esterification, a
10 transesterification or an amidation is carried
out.

15

18. The method as claimed in claim 16 or 17,
characterized in that the reaction product is
concentrated, filtered, dried and/or further
condensed by increasing the temperature and/or
cured.

Abstract

5 The invention relates to an aminotriazine condensation product, in particular a melamine condensation product, which is produced by the reaction of an aminotriazine, in particular melamine, with an oxocarboxylic acid derivative.

10 The invention also relates both to the use and to a method for the production of this aminotriazine condensation product.

15 Because it readily lends itself to derivatization, the aminotriazine condensation product obtained offers a broad range of possible fields of application and, by virtue of its formaldehyde-free nature, is more acceptable from a point of view of health than known aminotriazine condensation products.